Mikroskopische Ermittlung der Uebergangspunkte kristallin-flüssiger polymorpher Substanzen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von

Kurt Karg
aus Halle (Saale)

Halle (Saale) 1934

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14

Mikroskopische Ermittlung der Uebergangspunkte kristallin-flüssiger polymorpher Substanzen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von

Kurt Karg
aus Halle (Saale)

Halle (Saale) 1934

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14

Referent: Geh.-Rat Prof. Dr. Vorländer.
Korreferent: Prof. Dr. Tubandt.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1933.

Meiner lieben Mutter

INHALTSVERZEICHNIS.

A. Beschreibung der Meßmethoden

1. Gutmann-Heiztisch
2. Wülfing-Heiztisch

B. Ergebnisse der Messungen

I. Mit Gutmann-Heiztisch

p-Phenetolazoxybenzoesäuremethylester
Phenetolazoxybenzoesäurebenzylester
Phenetolazoxybenzoesäureaethylester
Terephtalbisamino-α-methylzimtsäureaethylester
Terephtalbisamine-p-aminozimtsäureaethylester
p-Azoxybenzoesäurephenylester
p-Azobenzal-bis-Anilin
p-Phenylbenzal-p-aminozimtsäureaethylester
Anisal-p-amino-p-acetobiphenyl
p-Aldehydozimtsäureaethylester
+ p-Aminozimtsäureaethylester

II. Mit Wülfing-Heiztisch

Anisal-p-aminozimtsäureaethylester
p-Phenylbenzalamino-
α-methylzimtsäureaethylester
Phenetol-p-azoxybenzoesäurethioaethylester
p-Azoxybenzoesäurethioaethylester
p-Azoxybenzoesäurediaethylester
p-Azoxybenzoesäuredimethylester

C. Halbverseifung des
p-Azoxybenzoesäurediaethylesters

A. Beschreibung der Meßmethoden.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer habe ich mir in vorliegender Arbeit zur Aufgabe gemacht, die Umwandlungspunkte einiger polymorpher, kristalliner Flüssigkeiten mit verschiedenen Methoden zu messen.

1. durch Wattmessung an dem elektrisch heizbaren Gutmann-Heiztisch [1]), und
2. durch Thermoelement und Millivoltmeter an dem ebenfalls elektrisch heizbaren Wülfing-Heiztisch.

Bei den Messungen (1) ergeben sich die Temperaturen aus der Ablesung von Volt und Ampère beim Schmelzen von Substanzen mit bekanntem Schmelzpunkt: Cumarin 68°, Triphenylmethan 92°, Antipyrin 110°, Acet-β-Naphtalid 132°, m-Nitrobenzoesäure 141°, Benzanilid 161°, sym. Triphenylbenzol 174°, p-Azoxyanisol 116/134°, p-Aminobenzoesäure 186—187°, p-Anisalaminobenzoesäure 196°, Dibenzalbenzidin 233/259°, Tallokarbonat 272°, Natriumnitrit 310°.

Die zu messende Substanz wird auf ein Deckgläschen gebracht, und dieses so auf den Heiztisch gelegt, daß die Kristallsplitter sich immer an gleicher Stelle befinden, und daß immer gleichartige Gläschen von derselben Größe und Dicke benutzt werden. Die Uebergangspunkte sind nur bei steigender Temperatur gemessen worden und zwar in durchfallendem polarisierten Lichte. Nach Erhöhung der Temperatur muß man einige Zeit vergehen lassen, bis sich die Wattzahl eingestellt hat. Bei vielen Präparaten, wie sie durch Umkristallisierung aus Lösungsmitteln gewonnen werden (Präp. a. R.), kann man beim Erhitzen den Uebergang von kr.-fest zu kr.-fl. nicht gut sehen. Deshalb wird die Substanz bis zur amorphen Schmelze erhitzt und durch Abkühlung zum Erstarren gebracht. Erhitzt man nun diese erstarrte Masse wieder, so wird der Uebergangspunkt von kr.-fest zu kr.-fl. oder von einer zur anderen kr.-festen bezw. kr.-fl. Phase deutlich wahrnehmbar.

Bei dem Wülfing-Heiztisch (2) wird die Temperatur durch eine seitlich angebrachte Metallröhre an einem Eisenkonstantan-Thermoelement mit Millivoltmeter gemessen, dicht oberhalb der Substanz.

---

[1]) Vorländer und Haberland, Ber. 58; (2652).

B. Ergebnisse der Messungen.

I. Untersuchungen am Gutmann-Heiztisch.

p-Phenetolazoxybenzoesäuremethylester.
(aus Säurechlorid + CH_3OH).

Bei sehr langsamem Anwärmen des Präp. a. R. tritt eine geringe Aenderung ein: Die prismatischen Kristalle werden allmählich trübe und undurchsichtig. Es folgt rasch eine schlierige einachsige kr.-fl. Phase bei 112° (111°). Bei weiterem Heizen erhält man die amorphe Schmelze bei 153° (153—154°).

Beim Erwärmen von kr.-fest tritt sofort Sublimation gegen das obere Uhrglas auf. Es ist deshalb anzunehmen, daß die oben erwähnte Trübung eine Folge der Sublimation ist. Läßt man nun die bis zur Amorphie erhitzte Masse erstarren, so folgt zuerst eine ziemlich bewegliche, ohne besondere Struktur ausgestattete kr.-fl. Phase. An kleineren kr.-Tropfen kann man verzerrte Achsenkreuze feststellen, jedoch sind im allgemeinen weder Pocken oder Stäbchen, noch Spannungsringe beim Erkalten[1]) zu beobachten. Nach kurzer Unterkühlung folgt plötzlich die prismatische kr.-feste Phase; monomorph. en. kr.-fl.

Von dem Phenetolazoxybenzoesäuremethylester habe ich zwei andere Präparate verschiedener Herkunft und Kristallisation beobachtet und mit demselben Ergebnis gemessen, wie oben angegeben. Bei diesen Estern sind die Uebergangspunkte auch im Schmelzröhrchen bestimmt: Sintern (nach Lainau) bei 109°; bei 113° tritt eine trübe hellgelbe Schmelze auf, die bei 152—153° in eine klare gelbe Flüssigkeit übergeht.

p-Phenetolazoxybenzoesäureaethylester.

Erwärmt man Präp. o. D., so tritt eine allmähliche Aufhellung der Substanz ein. Die strahlige feste Masse

[1]) Spannungsringe entstehen während des raschen Erkaltens zähflüssiger kr. Schmelzen auf dem Objektträger. Sie sind zuweilen für die kr. Flüssigkeit charakteristisch.

geht dann in eine kr.-fl. Schlierenphase über, der kurz danach die amorphe Schmelze folgt. Kühlt man diese amorphe Schmelze ab, so erhält man kr.-fl. I in Schlieren mit nur verschwommenem und undeutlichem Achsenkreuz Nach weiterer Abkühlung folgt plötzliches Zusammenziehen der Tropfen zu muscheligen Falten (Spannungsringen), welche den Umrissen der Tropfen folgen; hierbei verschwinden die helleren Stellen von kr.-fl. I, und alle Tropfen zeigen sehr deutliche Achsenkreuze unter Uebergang kr.-fl. I —▸ kr.-fl. II. Temperaturabwärts folgen dann schnell kr.-fest I (tafelig, hell) und kr.-fest II (dunkel), welche stellenweise auch nebeneinander entstehen.

Geht man von der tafelig durchscheinenden Masse kr.-fest I aufwärts, so beobachtet man den Uebergang zur kr.-festen Phase II, welche milchig trübe ohne ausgesprochene Struktur erscheint.

Beim Anheizen von kr.-fest II ändert sich die trübe Masse, sie wird durchscheinend griselig, vermutlich kr.-fl. II bei 77,5°. Es entsteht dann eine Grenzzone zu kr.-fl. I unter deutlicher Fließbewegung von Stäbchen und Puppen. Kr.-fl. I sieht je nach der Dicke der Schicht an kleineren Tropfen schwarz aus, ist einachsig aufgerichtet und zeigt nur schwach hervortretendes Achsenkreuz. Dickere Tropfen erscheinen nach der Mitte hin hell und farbig. Kr.-fl. II und kr.-fl. I liegen nahe beieinander; der Uebergangspunkt ließ sich nicht gut messen.

Nach kr.-fl. I folgt dann bei 113° die amorphe Schmelze.

Auch hiervon sind die Uebergangspunkte im Schmelzröhrchen bestimmt. Nach Thinius (Diss. 1924 S. 36) liegt der Uebergang von kr.-fest zu kr.-fl. II bei 70° und der Uebergang von kr.-fl. I zu am fl. bei 109°. Eine neuere Untersuchung hat ergeben, daß der Ester aus 2 Isomeren besteht.

Terephtalbisamino-α-methylzimtsäureaethylester.

Ich habe das Präp. o. D. bis zur Amorphie aufgeschmolzen und die Substanz wieder erstarren lassen. Beim

Erkalten folgt nach der amorphen Schmelze eine Schlierenphase kr.-fl. I. Bei weiterem Auskühlen geht diese in eine strukturlose kr.-fl. Phase II über, in der deutliche Spannungsringe zu beobachten sind. Hierauf folgt eine schuppige Phase kr.-fl. III, über die schließlich eine dunkle strahlige undurchsichtige kr.-feste Phase wächst.

Diese strahlige kr.-feste Masse erleidet beim Anheizen bei 190° eine deutliche Aufhellung zu einer schuppigen oder gerinnseligen kr.-fl. Phase III, die noch teilweise die Struktur der vorhergehenden kr.-festen Phase besitzt. Die schuppige Masse von kr.-fl. III geht bei weiterem Erhitzen bei 229° in eine zähflüssige strukturlose kr.-fl. Phase II über; die Tropfen zeigen jetzt teilweise Achsenkreuze. Weiter aufwärts folgt bei 237,5° eine bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I, in der Achsenkreuze ganz schwach angedeutet sind. Geht man noch höher mit der Temperatur, so tritt schließlich die amorphe Schmelze auf, die jedoch außerhalb meines Meßbereiches lag.

kr. fest $\rightleftarrows$ kr. fl. III $\rightleftarrows$ kr. fl. II $\rightleftarrows$ kr. fl. I
190° 229° 237,5°

Nach Messungen von Schlegel sintert die Substanz bei 167°, geht dann bei 169° in eine zähe Schmelze über, wird bei 241° dünnflüssig durchscheinend und bei 245° undurchsichtig trübe. Die amorphe Schmelze ist bis 290° nicht erreicht worden. Bei einem anderen Präparat sind nur zwei Schmelzpunkte beobachtet worden, und zwar wird diese Substanz bei 165° zäh und bei 238° dünnflüssig.

Terephtalbisaminozimtsäureaethylester.

Das Präparat wird beim Erhitzen bis zur amorphen Schmelze zum Teil zersetzt, man kann es unzersetzt höchstens bis zur Bildung von kr.-fl. I (Schlieren) erhitzen, doch wird es auch hierbei bereits verändert, wenn das Anheizen zu langsam erfolgt. Beim Erkalten werden die kr.-fl. Schlieren zähflüssiger und unbeweglicher. Darauf entsteht eine einheitliche strukturlose Masse, auf der die Andeutungen von Achsenkreuzen sichtbar sind und deutliche Spannungsringe auftreten. Mit einem Ruck wird dann die Substanz dunkler und nimmt griselige Struktur

an, ist jedoch noch nicht kr.-fest, sondern eine wachsartige doppelbrechende Masse; darauf folgt schließlich kr.-fest.

Erhitzt man die festen Kristalle (Präp. a. R. o. D.), zeigt sich bei 134° eine Bewegung; ein Schleier geht über den festen Kristall hin. Die Masse wird dabei in der Struktur geändert, ohne daß ein Fließen bemerkbar wird; etwa in der kr.-festen Phase vorhandene Risse heilen zu glatter Fläche aus. Abwärts erstarrt diese kr.-fl. Phase IV wieder kr.-fest. Von kr.-fl. IV aufwärts gehend sieht man bei 169° eine gerinnselige Phase entstehen (kr.-fl. III Stäbchen), die nicht einachsig ist. Darauf folgt weiter aufwärts bei 260° kr.-fl. II, beweglich, einachsig und dann bei ca. 280°kr.-fl. I, leicht beweglich, schlierig; es treten hierbei Zersetzungs- und Sublimationserscheinungen auf. Bei stärkerem Erhitzen (Gebläse) läßt sich die amorphe Schmelze nur unter tiefgehender Zersetzung der Substanz erreichen.

Das Schema lautet:

kr.-fest	⇄	kr.-fl. IV	⇄	kr.-fl. III	◂ ▸	kr.-fl. II	◂ ▸	kr.-fl. I	◂ ▸ amfl
134°		169,5°		260°		ca. 280°		zersetzt oberhalb 300°	

Ich habe bei 203° eine fragwürdige Aenderung des Präparates beobachtet, die vielleicht nicht mit einem Phasenwandel zusammenhängt.

Nach den Beobachtungen von Josef Fischer (Tagebuch 28 S. 20 und S. 8) beginnt das Sintern im Schmelzröhrchen bei 165°; bei 177 -179° geht die Masse in eine zähe Schmelze über; darauf folgt bei ca. 280° die Schlierenphase; bei 290° tritt Blasenbildung und Zersetzung ein. Der unterste Punkt ist im Schmelzröhrchen nicht zu sehen. Ein anderes Präparat ergab: Beginn des Sinterns bei 176°, zähe Schmelze bei 178- 179°, kr.-fl. Schlieren bei 279 -280°.

p-Azoxybenzoesäurephenylester.

Beim Anheizen am Heizmikroskop mit Gasflämmchen gehen die tafeligen Kristalle oder Blättchen unter Anlehnung an die kr.-feste Struktur in kr.-fl. II über. Weiter aufwärts folgt eine bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I und schließlich die amorphe Schmelze.

Abwärts erhält man nach der amorphen Schmelze wiederum die bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I. Aus kr.-fl. I entstehend hat kr.-fl. II nicht die Form, die sie beim Anheizen von kr.-fest zeigte, sondern kr.-fl. II ist strukturlos einachsig aufgerichtet.

Die einmal aufgeschmolzene und wieder kr.-fest erstarrte Masse, die teilweise faserige, teilweise marmorierte Struktur hat, zeigt beim Anheizen bei 201° zuerst den Uebergang zu einer zähflüssigen kr.-fl. Phase: kr.-fl. II.

Dieser folgt bei 215° die ziemlich bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I. Weiter aufwärts würde dann die amorphe Schmelze folgen. Den Uebergang von kr.-fl. I zur Amorphie habe ich nicht bestimmt, da in dieser Höhe das Platinnetz an einigen Stellen zu glühen begann und hierdurch eine ungleichmäßige Erwärmung der Substanz erfolgte.

Der Phenylester hat zwei enantiotrope kr.-flüssige Phasen:

kr.-fest $\underset{201^0}{\rightleftharpoons}$ kr.-fl. II $\underset{215^0}{\rightleftharpoons}$ kr.-fl. I $\rightleftharpoons$ am.-fl.

Die Bestimmungen im Schmelzröhrchen ergaben für dieses Präparat (laut Tagebuch 2 S. 194 95 folgende Werte: Die Substanz beginnt bei 202° zu sintern, geht bei 205° in eine zähflüssige Schmelze über und wird schließlich bei 215° dünnflüssig. Bei etwa 265° zeigt sich die Flüssigkeit klar und teilweise zersetzt.

p-Azobenzalbis-Anilin.

Beim Anheizen des kr.-festen Präp. a. R. o. D. treten bei 216° deutliche Pocken auf: kr.-fl. II. Geht man von kr.-fl. II abwärts, so erhält man eine helle, bunte, marmorierte, feste Phase, die beim Anheizen wieder in die oben beschriebene Phase kr.-fl. II übergeht. Von kr.-fl. II aufwärts zeigen sich bei 228° deutliche Schlieren: kr.-fl. I. Auf kr.-fl. I folgt schließlich bei 291° die amorphe Schmelze.

Abwärts beobachtet man nach der amorphen Schmelze die Schlierenphase kr.-fl. I. Diese geht bei weiterem Abkühlen in eine zähe, dunkle, strukturlose Phase kr.-fl. II

über. Anschließend erstarrt kr.-fl. II zu einer hellen, marmorierten, festen Phase.

p-Phenylbenzal-p-aminozimtsäureaethylester.

Beim Anheizen des erstarrten Präparates beobachtet man am Heizmikroskop nach der kr.-festen Phase zuerst eine anscheinend sehr zähe Masse mit gerinnseliger Oberfläche: kr.-fl. IV. Geht man mit der Temperatur höher, so wandelt sich diese zähe gerinnselige Phase in eine einachsig aufgerichtete strukturlose Phase um: kr.-fl. III. Dieser folgt dann eine mit dichten beweglichen Pocken besetzte Phase kr.-fl. II. Bei stärkerem Erhitzen tritt eine leicht bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I auf, die dann in die amorphe Schmelze übergeht.

Bei langsamem Abkühlen erhält man, von der amorphen Schmelze kommend, die bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I. Sodann bilden sich über den ganzen Tropfen hinweg dichte Pocken kr.-fl. II. Diese Pocken verschwinden abwärts größtenteils; es bleiben nur noch vereinzelte Pocken und Pockenbetten bestehen; der Untergrund des Tropfens ist jedoch dunkel strukturlos geworden: kr.-fl. III. Diese dunkle strukturlose Masse geht nun bei weiterem Abkühlen in eine sehr zähflüssige gerinnselige Phase kr.-fl. IV über. Nach einiger Unterkühlung wächst schließlich eine dunkle kr.-feste Phase über das Präparat.

Die folgenden Beobachtungen am Gutmann-Heiztisch decken sich mit denen am Heizmikroskop.

Auch hier folgt nach kr.-fest bei 132° eine sehr zähe gerinnselige Phase kr.-fl. IV. Hierauf wird die gerinnselige Masse bei 144° strukturlos einachsig, kr.-fl. III, diese Phase ist verhältnismäßig unbeweglich.

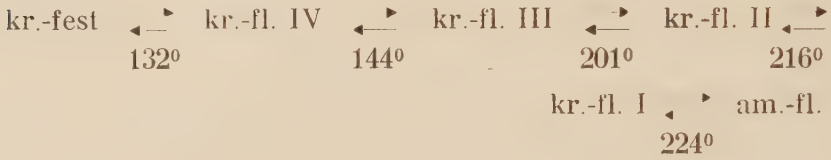
Bei weiterem Anheizen tritt bei 201° eine starke Pockenbildung auf kr.-fl. II, sodaß diese Phase mit dichten beweglichen Pocken besetzt ist.

Weiter aufwärts entsteht bei 216° die bekannte bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I, der schließlich bei 224° die amorphe Schmelze folgt.

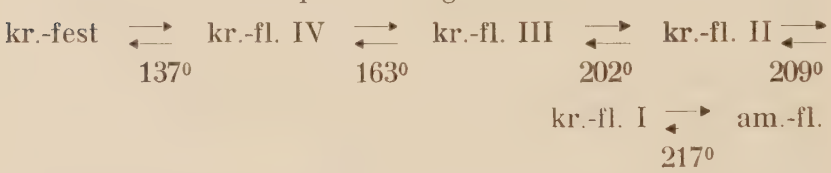
Nach der amorphen Schmelze erhält man temperaturabwärts die bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I, gefolgt von

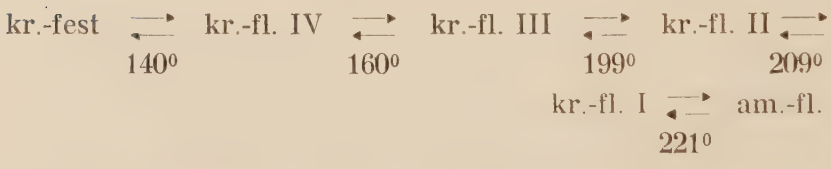
einer mit dichten Pocken besetzten Phase kr.-fl. II. Die Masse wird nun anscheinend zäher, ist strukturlos und einachsig aufgerichtet, läßt aber noch vereinzelte Pocken und Pockenbetten erkennen. Dies entspricht der Phase kr.-fl. III. Bei weiterem Abkühlen nimmt die Substanz eine helle gerinnselige Oberfläche an: kr.-fl. IV, und geht schließlich in eine dunkle kr.-feste Phase über.

Nach den vorangehenden Beobachtungen hat das Präparat vier kr.-flüssige Phasen, die enantiotrop aufeinander folgen. Das Schema lautet:



Bei anderen Präparaten ergab sich:





Die Uebergangspunkte dieses Esters sind schon in früheren Jahren verschiedentlich bestimmt worden:

Sulze (Diss. 1908): 183° 205° 215° 223°
Haberland (Diss. 1921): 142° 181° 200° 210° 218°

Nach Beobachtungen an anderen Estern kann die Bildung der „dichten Pocken" vielleicht nicht als besonderer Phasenübergang anerkannt werden; die kr.-fl. Phasen II und III würden dann zu einer einzigen Phase zusammen zu ziehen sein, und der Ester wäre nicht tetramorph, sondern nur trimorph. Allerdings sprechen gegen diese Anschauung die Messungen der Dielektrizitätskonstanten, bei denen der Sprung zwischen kr.-fl. II und III kenntlich wird.

Anisal-p-amino-p-acetobiphenyl.

Erhitzt man Präp. a. R. o. D. auf dem Heizmikroskop, so schmelzen die Kristalle zu einer dunklen schwer durchsichtigen kr.-Flüssigkeit auf. Diese geht dann bei weiterem Anheizen sofort in die Schlierenphase über, der die amorphe Schmelze direkt folgt. Läßt man nun die amorphe Schmelze erkalten, so erhält man zuerst die bewegliche Schlierenphase, nach der die Pockenphase auftritt. Weiter abwärts entsteht dann eine strukturlose Phase, an der deutlich die Barren eines Achsenkreuzes erkennbar sind. Nach einiger Unterkühlung wird der gesamte Tropfen plötzlich milchig trübe undurchsichtig. Schließlich hellt sich die Substanz mit einem Ruck auf, wobei sie gerinnselige Struktur annimmt und in den kr.-festen Zustand übergegangen ist.

Geht man jetzt von der erstarrten Masse wieder aufwärts, so tritt zuerst eine Aufhellung des Tropfens ein, wobei man Andeutungen eines Achsenkreuzes beobachtet. Weiter aufwärts entsteht eine Pockenphase, die sofort in die Schlierenphase übergeht. Bei stärkerem Erhitzen gelangt man endlich zur Amorphie.

Bei den Beobachtungen am Gutmann-Heiztisch schmilzt Präp. o. D. dunkel auf. Man kann kaum einen Uebergang beobachten. Diese dunkel geschmolzene Masse geht dann sofort in die Schlierenphase kr.-fl. I über, der schließlich nach stärkerem Erhitzen die amorphe Schmelze folgt.

Abwärts dagegen erscheinen die übrigen kr.-flüssigen Phasen. Nach der amorphen Schmelze abwärts entsteht die Schlierenphase, darauf die Pockenphase, die in eine strukturlose Phase übergeht. Plötzlich verdunkelt sich die Masse und wird undurchsichtig trübe. Kurze Zeit danach tritt Aufhellung der Substanz ein. Sie ist aber nicht wieder kr.-fest erstarrt, sondern ist harzartig, ganz zähflüssig und auf Glas verstreichbar.

Erhitzt man diese zähflüssige Schmelze wieder, so tritt zwischen 136° und 153° eine Strukturänderung ein. Diese geht jedoch so allmählich vor sich, daß man einen genauen Uebergangspunkt nicht angeben kann. Weiter aufwärts wird bei 174,5° eine strukturlose Phase

sichtbar, der dann bei 211° die Pockenphase und Schlierenphase kurz hintereinander folgen.

Die amorphe Schmelze wurde bei diesem Präparat nicht erreicht.

Nach Steineck (Diss. 1924 S. 53) beginnt das Sintern bei 209°; bei 212–213° tritt eine trübe Schmelze auf, die bei 277° in eine klare Schmelze übergeht.

p-Aldehydozimtsäureaethylester + p-Aminozimtsäureaethylester.

Bei der Beobachtung am Heizmikroskop schmelzen die langen prismatischen Kristalle unter Erhaltung der langen Form zu einer schuppigen zähen Masse auf. Bei weiterem Anheizen entsteht eine dünnflüssige Schlierenphase, die sich sofort über eine große Fläche in dünner Schicht ausbreitet und dann amorph schmilzt.

Von dieser amorphen Schmelze abwärts entsteht

1. eine dünnflüssige Schlierenphase kr.-fl. I, 2. eine zähflüssige Pocken- und Stäbchenphase kr.-fl. II a, die nur wenige Pocken und Pockenschnüre zeigt, in der Hauptmasse strukturlos und Spannungsringe aufweisend.

Es folgt dann nach kurzer Unterkühlung in hellen tafeligen Formen eine stark farbig polarisierende kr.-feste Phase: kr.-fest I. Dieses kr.-fest I wird von einer dunklen strahligen zweiten kr.-festen Phase überwachsen. Heizt man kr.-fest I an, so wird das Wachstum beschleunigt.

Geht man nun von kr.-fest II wieder aufwärts, so entsteht zuerst eine schuppige dunkle zähflüssige kr.-fl. Masse: kr.-fl. II b, die sich allmählich in die strukturlose, mit wenig Pocken und Pockenschnüren versehene kr.-Flüssigkeit kr.-fl. II a verwandelt.

Beim Erhitzen von kr.-fest I und von kr.-fest II sind Unterschiede festzustellen:

kr.-fest II geht in die dunkle schuppige Masse kr.-fl. II b über, während aus kr.-fest I die strukturlose Pockenphase kr.-fl. II a entsteht. Man kann annehmen, daß die strukturlose Pockenphase kr.-fl. II a identisch wäre mit der schuppigen dunklen Masse kr.-fl. II b, deren Verschiedenheit in der Form durch die verschiedene Herkunft aus

kr.-fest I oder aus kr.-fest II verursacht wird. Die zwei kr.-festen Phasen zeigen verschiedene Schmelzpunkte und zwar schmilzt kr.-fest I scheinbar tiefer als kr.-fest II. Fraglich ist hierbei das Vorhandensein einer dritten kr.-fl. Phase, denn die Umwandlung der kr.-flüssigen schuppigen Phase in die Pockenphase geht aufwärts ganz allmählich vor sich und sieht aus wie eine Strukturänderung und nicht wie eine Phasenänderung.

Geht man von der Schlierenphase kr.-fl. I abwärts, so zeigt sich kr.-fl. II a vorübergehend dünnflüssig und es entstehen puppen- und stäbchenförmige Gebilde, ehe die Pockenphase weiter abwärts zähflüssig wird und die Pockenschnüre sich ordnen. Hierauf folgen dann die oben beschriebenen Phasen kr.-fest I und kr.-fest II.

Beim Anwärmen entstehen am Heizmikroskop mit D. kr.-fl. Pseudomorphosen nach den beiden kr.-festen Formen. Eine dritte kr. Flüssigkeit ist auch hierbei nicht zu beobachten. Die Pseudomorphosen verschwinden schließlich und gehen in die Stäbchen und ovaloiden Formen der Zimtester über.

Abwärts kommt nach der kaum einachsig aufgerichteten Schlierenphase kr.-fl. I eine ebenfalls nicht einachsige marmorierte Stäbchenphase kr.-fl. II vom Typus der Azoxyzimtester. In diese wächst dann eine helle tafelige kr.-feste Phase kr.-fest I ein, die schließlich langsam von einer dunklen strahligen festen Phase kr.-fest II überwachsen wird. Hieraus ist zu erkennen, daß Präp. a. R. identisch ist mit kr.-fest II.

Beim Anheizen der langen prismatischen Kristalle auf dem Gutmann-Heiztisch o. D. nehmen diese bei 132° eine helle aber anscheinend zähflüssige griselige Struktur an.

Weiter aufwärts beginnt dann bei 193° die Pockenbildung und zwar entstehen Pocken und Pockenschnüre, die sich über den ganzen Kristalltropfen hinwegziehen.

Kurze Zeit danach folgt bei 204° eine deutliche Schlierenphase, der schließlich bei 206° sofort die amorphe Schmelze folgt.

Abwärts erhält man — genau wie bei den Beobachtungen am Heizmikroskop — nach der amorphen

Schmelze die Schlierenphase, der kurz danach die Pockenphase folgt. Die gesamte Masse nimmt anscheinend an Zähigkeit zu. Der Tropfen ist nur noch mit vereinzelten Pocken versehen, neben denen Spannungsringe sichtbar werden. Nach kurzer Unterkühlung wächst dann eine helle, tafelige, feste Phase ein, die langsam von einer zweiten dunkelen, strahligen, festen Phase überwachsen wird.

Die thermometrischen Bestimmungen im Schmelzröhrchen zeigen nach Tagebuch 30 S. 124 folgende Werte: Bei 130° geht die Substanz in eine zähe Schmelze über; diese wird bei 190° dünnflüssig; bei 203° tritt schließlich die amorphe Schmelze ein.

II. Untersuchungen am Wülfing-Heiztisch.

Anisal-p-aminozimtsäureaethylester.

Bei langsamem Anheizen des tafeligen Präp. o. D. hellt sich dies bei 97°—98° auf. Hierbei wird jedoch die Struktur der festen Phase beibehalten: kr.-fl. III b. Darauf geht kr.-fl. III b bei weiterem Erhitzen bei 107—109° in eine mit dichten Pocken besetzte Phase kr.-fl. II über, auf der man die dunklen Barren eines Achsenkreuzes beobachten kann. Diese Pockenphase kr.-fl. II geht weiter aufwärts bei 115—117° in eine dünnflüssige sehr bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I über, der dann bei 137—138° die amorphe Schmelze folgt.

Abwärts erhält man auf die amorphe Schmelze wiederum die sehr bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I. Bei langsamem Abkühlen folgt dieser dann die mit dichten Pocken besetzte Pockenphase kr.-fl. II. Weiter abwärts entsteht nun nicht die oben beschriebene Phase kr.-fl. III b, die die Struktur der festen Phase hat, sondern es geht ein Schatten über das Präparat, wodurch größtenteils die Pocken verschwinden und nur vereinzelte nicht zusammenhängende Pocken zurückbleiben. Dies ist kr.-fl. III a. Geht man nun von kr.-fl. III a wieder aufwärts, so kommt man zu kr.-fl. II, jedoch liegt dieser Uebergangspunkt tiefer, als wann man von kr.-fest über kr.-fl. III b zu kr.-fl. II gelangt. Dieser tiefere Schmelzpunkt liegt nach meinen Messungen bei 91,5°. Kühlt man von kr.-fl. II wieder ab, so gelangt man zu kr.-fl. III a, dem dann eine tafelige kr.-feste Phase

folgt, die nach einiger Unterkühlung von einer zweiten strahligen, dunklen, kr.-festen Phase überwachsen wird. Erhitzt man die tafelige kr.-feste Phase kr.-fest I, so wird das Wachstum der strahligen festen Phase kr.-fest II beschleunigt. Zu bemerken ist hierbei noch, daß verschiedentlich kr.-fest I und kr.-fest II auch nebeneinander entstanden, und daß ferner die tafelige kr.-feste Phase kr.-fest I des öfteren einfach übersprungen wurde und sich sofort die strahlige kr.-feste Phase kr.-fest II bildete.

Nach neueren Beobachtungen von Jos. Fischer ist nur eine kr.-fl. Phase III vorhanden, und die „dichten" Pocken bilden mit den weiten Pocken nur eine einzige Phase kr.-fl. II. kr.-fest II schmilzt direkt auf zu kr.-fl. II. Kr.-fl. III entsteht abwärts aus kr.-fl. II und aufwärts aus kr.-fest I.

p-Phenylbenzalamino-α-methylzimtsäureaethylester.

Die Blättchenconglomerate schmelzen am Heizmikroskop unter Zusammenlaufen zu halbkugeligen Tropfen, die zähflüssig sind, beim Abkühlen unverändert bleiben, schuppig aussehen und beim Berühren mit der Nadel zerbröckeln. Um die Uebergänge abwärts beobachten zu können, habe ich Präp. o. D. bis zur Amorphie erhitzt. Beim Erkalten der amorphen Schmelze erscheint die Schlierenphase kr.-fl. I. Darauf tritt eine strukturlose einachsige noch bewegliche Phase kr.-fl. II auf, in der man Spannungsringe beobachtet. Ruckartig wird jetzt die Masse ganz zähflüssig: kr.-fl. III, in die nach einiger Unterkühlung eine stäbchenförmige oder helle nadelige Phase einwächst, von der man nicht sagen kann, ob sie kr.-fest oder kr.-fl. ist. Geht man weiter abwärts, so entsteht eine dunkle strahlige sphärolidische Phase, die dunkler aussieht als die vorhergehende und durchaus den Eindruck einer kr.-festen Phase macht. Bei Auskühlung dieser Masse bilden sich dunkle Risse. Von hier aus wieder aufwärts tritt ruckartig eine Aufhellung ein, der dann zähe kr.-fl. Pocken folgen; dieses wird dann dünnflüssiger strukturlos. Hierauf folgt die Schlierenphase kr.-fl. I und schließlich die amorphe Schmelze.

Erwärmt man die schuppige Masse und die strahlige kr.-feste Masse, so verwandelt sich die erstere in die zähe Pockenphase, während gleichzeitig die kr.-feste strahlige Masse in der Pockenphase rasch weiterwächst und sie völlig ersetzt. Kühlt man wieder ab, so erhält die kr.-feste Phase dunkle Risse und Sprünge. Es läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen, ob die schuppige, stellenweise stäbchenförmige oder prismatisch einwachsende Phase kr.-fl. oder kr.-fest ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die neuentstandene Phase kr.-fest. Die nadeligen Wachstumsformen (bei den Beobachtungen am Wülfingheiztisch als marmoriert bezeichnet) sind nach Ende der Umwandlung nicht mehr sichtbar.

Geht man von der ausgekühlten kr.-festen Masse mit Rissen wieder aufwärts, so tritt eine Aufhellung ein. Darauf bildet sich eine schuppige anscheinend kr.-fl. Phase. Sodann entsteht eine Pockenbewegung, der die Schlierenphase folgt. Auch hierbei ist unscharf, ob beim Anheizen die kr.-feste Phase in kr.-fl. III oder in kr.-fl. II übergeht. Dieses Präparat habe ich sowohl am Gutmann-Heiztisch wie am Wülfing-Heiztisch gemessen.

Von der zum Teil strahligen festen Masse aufwärts wandelt sich diese allmählich in eine griselige doppelbrechende Masse um. Weiter aufwärts beginnt eine Umwandlung, die sich vom Rande des Tropfens saumartig nach der Mitte fortpflanzt. Die Substanz bleibt hell, es tritt dabei ein schattenhaftes Achsenkreuz auf. Dann verschwindet die griselige Struktur, es sind dafür Andeutungen einer Stäbchenphase und Spannungsringe zu beobachten. Weiter aufwärts wird das Achsenkreuz kräftiger, jedoch sind die Stäbchen und Spannungsringe verschwunden. Dicht darauf kommt eine bewegliche saumartige noch helle Flüssigkeit, in der das Achsenkreuz stellenweise erhalten geblieben ist. Bei stärkerem Erwärmen tritt Scintilieren auf, gleichzeitig verschwindet das Achsenkreuz. Anschließend folgt dann die amorphe Schmelze.

Abwärts erhält man nach der Amorphie eine mit hellem Saum ohne Achsenkreuz versehene Phase. Diese wird bei dem Auftreten eines Achsenkreuzes strukturlos und verdunkelt sich. Dann tritt ein plötzlicher Uebergang ein: Das Achsenkreuz ist nur noch schwach zu erkennen,

liegt wie im Nebel da. Nach langer Unterkühlung wächst sphärolidisch, an einigen Stellen strahlige, an anderen Stellen griselige Phase ein. Ob man hier mit zwei kr.-fl Phasen oder mit einer kr.-festen und einer zähflüssigen Phase zutun hat, ist nicht zu entscheiden, da man bei dieser Apparatur nicht mit der Nadel an die zu messende Substanz gelangen kann.

Schließlich komme ich nun noch zu den Beobachtungen und Messungen am Wülfing-Heiztisch, bei dem man die Möglichkeit hat, das Aufschmelzen der Substanz während einer größeren Zeitspanne als bei den anderen Heiztischen vorzunehmen. Aus diesem Grunde ist naturgemäß die Beobachtungsdauer der einzelnen Phasen länger im Gesichtsfeld als bei den vorhergehenden Bestimmungen.

Die für die Messungen bestimmte Substanz habe ich hierbei ebenfalls aufgeschmolzen und wieder erstarren lassen.

Die erstarrte dunkle Masse hellt sich bei 123° beim Anheizen auf und geht in eine undurchsichtige trübe Masse über. Hierbei bekommt die Substanz eine griselige Oberfläche. Weiter aufwärts entsteht bei 148° eine Pockenbildung, auf die nach ganz kurzer Zeit bei 151° eine Schlierenphase folgt. Nach dieser Schlierenphase gelangt man bei 174° zur amorphen Schmelze.

Bei einem anderen Präparat habe ich gute Uebereinstimmung mit den vorangehenden Messungen erzielt.

Die Schmelzpunktbestimmungen im Schmelzröhrchen (Tagebuch 30 S. 219) ergaben folgende Werte: Die Substanz beginnt bei 118–119° zu sintern, wird bei 122–123° zähflüssig und geht bei 148° in eine dünnflüssige Schmelze über; schließlich wird sie bei 173° klar.

Bei zwei weiteren Präparaten tritt das Sintern bei 119–120° (bzw. 118°), die trübe zähflüssige Phase bei 122° (bzw. 119–120°), die dünnflüssige bei 146–147° (bzw. 147°) und die klare Schmelze bei 172° (bzw. 174°) ein.

Phenetolazoxybenzoesäurethioaethylester I.
(Aus Sre. Chlorid + Pb. Mercaptid.)

Die tafeligen Kristalle schmelzen beim Erhitzen auf dem Heizmikroskop o. D. direkt kr.-fl. schlierig und dann amorph auf.

Abwärts sieht man zuerst die bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I. Es folgt dann eine Verwandlung, die sich nur durch Bewegung und Aufhellung innerhalb der Masse und durch ziemliche Steigerung der Zähigkeit bemerkbar macht kr.-fl. II (?). Zuweilen treten auch Pocken und Spannungsringe auf. Weiter abwärts bildet sich allmählich ein Achsenkreuz, das bei weiterer Abkühlung teilweise verschwindet (bei dickeren Unterlagen bleibt es zuweilen bestehen). Bei kr.-fl. III wird die Oberfläche der Kuppe runzlig. Verschiedentlich sind auch noch Pocken zu beobachten. Hierauf folgen rasch hintereinander kr.-fest I und kr.-fest II.

Bei den Beobachtungen am Wülfing-Heiztisch habe ich auch aufwärts drei kr.-fl. Phasen festgestellt. Das Auftreten der dritten kr.-flüssigen Phase schreibe ich dem außerordentlich langsamen Heizen am Wülfing-Heiztisch zu. Denn man kann am Heizmikroskop mit einem Gasflämmchen nicht so vorsichtig aufwärts gehen, wie es gerade am Wülfing-Heiztisch möglich ist.

Die erstarrte Masse sieht fast strukturlos, teilweise aber auch strahlig undurchsichtig aus. Aufwärts folgt dann bei 84° die Umwandlung von kr.-fest zu kr.-fl. III, wobei sich Achsenkreuze mit Ringen bilden, die besonders an kleineren Tropfen gut sichtbar sind. Weiter aufwärts verschwinden plötzlich Achsenkreuze und Ringe, dafür sind verschiedentlich Pocken zu beobachten. Diese Pockenphase kr.-fl. II liegt mit der folgenden sehr beweglichen Schlierenphase kr.-fl. I so dicht nebeneinander (bei 184 bis 185°), daß man diese beiden Phasen nicht einzeln bestimmen kann. Anschließend an kr.-fl. I tritt bei 186 bis 187° die morphe Schmelze auf.

Abwärts entsteht nach der amorphen Schmelze die bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I. Danach treten vereinzelte Pocken auf, die einer mit deutlichem Achsenkreuze versehenen Phase kr.-fl. II weichen. Die Substanz nimmt anscheinend an Zähigkeit zu. Die Achsenkreuze verschwinden größtenteils, der Tropfen ist vollständig strukturlos geworden: kr.-fl. III. Nach einiger Unterkühlung folgen dann die kr.-festen Phasen kr.-fest I und kr.-fest II. Nach neueren Untersuchungen besteht der Ester aus einem Gemisch von 2 isomeren Estern.

p-Azoxybenzoesäurethioaethylester.

Erhitzt man Präp. am Heizmikroskop o. D., so kriechen die prismatischen Tafeln zu kr.-fl. II zusammen. Die Masse ist zähflüssig und hat eine gerinnselige Oberfläche. Geht man von hier aus abwärts, so erstarrt die Substanz zu kr.-fest. Erwärmt man nun wieder, so wandelt sich diese kr.-feste Phase in eine zweite kr.-feste Phase um. Weiter erhitzt, gelangt man zu kr.-fl. II mit runzeliger pockiger Oberfläche, wobei teilweise Achsenkreuze zu beobachten sind. Dies kr.-fl. II geht dann in eine bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I über, der endlich die amorphe Schmelze folgt.

Geht man von kr.-fl. I wieder abwärts, so erscheint die zähe kr. Flüssigkeit, die aufwärts eine runzelige pockige Oberfläche hatte, völlig strukturlos. Dies kr.-fl. II zeigt Spannungsringe und stellenweise auch Achsenkreuze. Weiter abwärts folgt kr.-fest.

Bei der Beobachtung am Heizmikroskop mit D. wandelt sich die kr.-feste Masse zunächst in eine zweite kr.-feste Phase um (dies ist sehr deutlich und wiederholt beobachtet worden). Jetzt folgt aufwärts kr.-fl. II in vorzüglicher Pseudomorphose nach der kr.-festen Phase. Darauf erhält man kr.-fl. I, welches einachsig aufgerichtet und ohne jede Struktur ist. Von kr.-fl. I abwärts ist der Uebergang zu kr.-fl. II kaum zu sehen, da kr.-fl. II ebenfalls einachsig und strukturlos ist. Nach einiger Unterkühlung folgen dann kr.-fest I und kr.-fest II.

Am Wülfing Heiztisch erhält man von kr.-fest kommend bei 126,5° zuerst eine zähflüssige Phase mit gerinnseliger Oberfläche: kr.-fl. II. Dies kr.-fl. II geht bei weiterem Erhitzen bei 183° in eine bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I über, der dann bei stärkerem Anheizen bei 242° die amorphe Schmelze folgt.

Von der amorphen Schmelze abwärts gehend entsteht zuerst die bewegliche Schlierenphase kr.-fl. I, der nach weiterer Abkühlung eine zähe flüssige, größtenteils strukturlose Phase kr.-fl. II folgt. In kr.-fl. II sind nur abwärts Spannungsringe zu beobachten. Läßt man weiter abkühlen, entsteht schließlich eine kr.-feste Phase, die beim Anheizen in eine zweite kr.-feste Phase übergeht.

Nach den Beobachtungen im Schmelzröhrchen wird die Masse bei 125° trübe und zäh, bei 183–184° dünnflüssig und bei 241° klar.

Azoxybenzoesäurediaethylester.

Beim Erwärmen des Präp. a. R. o. D. im Wülfing-Heiztisch kann man zuerst Bewegungen in den Kristallen feststellen, ohne daß sich dabei die äußere Form ändert, und ohne daß dabei der Beginn des Schmelzens beobachtet werden kann. Bei weiterem Erhitzen schmelzen die Kristalle bei 114° und zeigen eine kr.-fl. Phase mit gerinnseliger oder pockiger Oberfläche.

Geht man nun weiter aufwärts, so treten bei 123° dicht vor dem Uebergang von kr.-fl. zu am.-fl. zahllose kleine bewegliche Pocken auf, sodaß man meinen könnte, eine neue kr.-fl. Phase vor Augen zu haben.

Beim Abkühlen treten unterhalb der amorphen Schmelze die Pocken auf, welche während der Existenz der kr.-fl. Phase keine Aenderung erleiden (kein Uebergangspunkt). An kleineren Tropfen sind verschiedentlich Achsenkreuze gut erkennbar. Ruckartig erhält man dann eine marmorierte, feste Phase. Läßt man dieses Präparat einige Zeit (über Nacht) stehen, so kann man feststellen, daß eine zweite strahlige, kr.-feste Phase über die erste hinweggewachsen ist.

Erhitzt man dieses erstarrte Präparat nun wieder, so geht die strahlige feste Phase bei 87,5° in eine tafelige feste Phase über. Nach dieser erhält man aufwärts bei 113° die schon oben erwähnte kr.-fl. Phase mit pockiger Oberfläche. Geht man weiter aufwärts, bilden sich bei 122° viele dichte Pocken, die schließlich den ganzen Tropfen erfüllen. Kurze Zeit danach bei 123,5° folgt die amorphe Schmelze.

Nach den Arbeiten von Meyer und Dahlem (A 326, 334) schmilzt die Substanz bei 114,5° corr. zu einer trüben Flüssigkeit, während bei 122,5° corr. die Schmelze zu einem klaren Tropfen zusammenläuft.

C. Halbverseifung des p-Azoxybenzoesäurediaethylesters.

6,3 g des p-Azoxybenzoesäurediaethylesters werden in 300 ccm siedendem absoluten Alkohol gelöst. Zu der Lösung gibt man 8,49 ccm 2,18 normal alkoholische Natronlauge und erhitzt ca. 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des gesuchten Halbesters in kleinen hellgelben Kristallen ab. Der Niederschlag wird abgenutscht, in 200 ccm heißem Wasser gelöst und von dem nicht löslichen Rückstand filtriert. Beim Versetzen des Filtrates mit 2 normal Salzsäure kristallisiert der Halbester in lichtgelben Nädelchen aus. Man saugt ab, wäscht mit heißem Wasser und kristallisiert den Halbester aus absolutem Alkohol um.

Der so erhaltene Körper ist leicht in Aceton, heißem Eisessig und heißem Alkohol löslich. Bei der Beobachtung im Schmelzröhrchen sintert er bei 257°. Oberhalb 260° tritt unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung Zersetzung ein. Ein scharfer Schmelzpunkt ist nicht festzustellen. Unter dem Heizmikroskop schmelzen die lichtgelben prismatischen Nadeln zu kr.-fl. Schlieren auf. Bei weiterem Erwärmen wird die Schmelze unter teilweiser Zersetzung amorph flüssig. Beim Erkalten erscheint zunächst wieder die kr.-fl. Schlierenphase, dann erstarrt die Masse ohne nennenswerte Unterkühlung zu fr.-fest. —

Analyse
des p-Azoxybenzoesäuremonoaethylesters.

Angewandte Substanz 0,1102 g.			0,1216 g
Gefunden:	CO_2 0,2464 g	H_2O 0,04 g	N 9,2 ccm
	% C = 60,98 %	% H = 4,04 %	% N = 8,91 % (763 mm 18°,
Berechnet:	% C = 61,15 %	% H = 4,46 %	% N = 8,92 %

Lebenslauf.

Am 12. Januar 1902 bin ich, Werner Paul Kurt Karg, als Sohn des im Jahre 1916 verstorbenen Bäckermeisters Heinrich Karg in Halle (Saale) geboren. Nach Besuch der Mittelschule in Halle (Saale) wurde ich in der Sexta der städtischen Oberrealschule zu Halle (Saale) aufgenommen. Von Januar 1918 besuchte ich die Oberrealschule zu Delitzsch, an der ich im Februar 1921 die Reifeprüfung bestand. Ich trat dann als Banklehrling bei der Gewerbe- und Handelsbank in Halle (Saale) ein, und widmete mich dem juristischen Studium. Später ging ich zum Studium der Naturwissenschaften über. Vorliegende Arbeit führte ich auf Anregung von Geh.-Rat Prof. Dr. Vorländer aus.

Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Vorländer, der mich bei der Ausführung der Arbeit stets in liebenswürdigster Weise unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Eduard Klinz Buchdruck-Werkstätten Halle (Saale), Dölauer Straße 14
Spezialdruckerei für wissenschaftliche Werke und Dissertationen